

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316199

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	NTF		C 0 8 G 73/10	NTF
G 0 1 N 21/31			G 0 1 N 21/31	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-129964

(22) 出願日 平成8年(1996)5月24日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 高橋 卓二

山口県宇部市西本町一丁目12番32号 宇部

興産株式会社高分子研究所(宇部)内

(72) 発明者 井上 浩

山口県宇部市西本町一丁目12番32号 宇部

興産株式会社高分子研究所(宇部)内

(72) 発明者 高林 誠一郎

山口県宇部市西本町一丁目12番32号 宇部

興産株式会社高分子研究所(宇部)内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド化合物のイミド化率の測定方法、その利用

(57) 【要約】

【課題】 あらゆる環境にあっても正確にポリイミド化合物のイミド化率を測定できる方法を提供する。

【解決手段】 ポリイミド化合物中に含まれる未反応の部分がイミド化する際に発生する水分から算出する方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミド化合物中に含まれる未反応の部分がイミド化するときには発生する水分量からイミド化率を算出することを特徴とするポリイミド化合物のイミド化率の測定方法。

【請求項2】 ポリイミド化合物を200℃以上の温度で加熱したときに発生する水分量からイミド化率を算出する請求項1記載の測定方法。

【請求項3】 発生する水分量をカルフィッシャー水分計を用いて測定する請求項2記載の測定方法。

【請求項4】 ポリイミド化合物が厚み25μm以上のフィルム、化学イミド化によって得られたもの、あるいは芳香族系有機溶媒を使用して得られたものである請求項1～3記載の測定方法。

【請求項5】 ポリイミド化合物の性能を安定化させるために、請求項1～4記載の方法によってイミド化率を測定することによって行う方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ポリイミド化合物の製造工程のなかで、イミド化反応の程度を確認するための分析方法として利用できる測定方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリイミド化合物のイミド化率の測定方法としては、赤外吸収測定装置を用いて、イミド結合に由来する赤外吸収量を測定比較することにより行われている。

【0003】具体的には、少量のポリイミド化合物の赤外吸収量を測定し、得られたチャートの中からイミド結合由来のピーク（例えば720cm<sup>-1</sup>）について吸光度（（入射光の強さ／透過光の強さ）の対数値）を求め、次に、反応前後で変化せず、かつ周りの環境にも影響されないピークについて同様に吸光度を求める。そして、この両者の比率の変化からイミド化率を求める。

【0004】このような方法で計算されたイミド化率は、イミド結合の絶対的な量の確認ができるものではないため、信頼性が低かった。また、場合によってはイミド結合由来の赤外吸収を特定することが困難な場合や、あるいは反応前後で赤外吸収が変化せずかつ周りの環境にも影響されないピークを選定できない場合があり、いずれの場合もイミド化率が測定不可能であった。

【0005】すなわち、従来の技術では一部のポリイミド化合物を除いて正確なイミド化率を求めることは困難ないしは不可能であった。しかし、ポリイミド化合物の品質を安定的に保証するためには、いかなる状態のものでも正確なイミド化率を測定できる方法が求められてきた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年の急激な電子基板

の配線技術の向上にともない、耐熱性があり、優れた電気特性を有するポリイミド化合物が電子基材として広く利用されるにいたり、ポリイミド化合物の品質を安定的に保証する必要が高まっている。

【0007】そのため、ポリイミド化合物のイミド化測定において、従来の分析方法が有している問題点を解決し、あらゆる環境にあっても正確にポリイミド化合物のイミド化率を測定できる方法を提供することを目的として鋭意研究した結果、この発明を完成したのである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明は、ポリイミド化合物中に含まれる未反応の部分がイミド化するときには発生する水分量からイミド化率を算出することを特徴とするポリイミド化合物のイミド化率の測定方法に関する。

【0009】またこの発明は、ポリイミド化合物の性能を安定化させるために、前記の方法によってイミド化率を測定することによって行う方法に関する。

【0010】この発明におけるポリイミド化合物としては、分子中にイミド結合を有しているポリイミド（その一部あるいはかなりの割合がアミック酸であるものも含む）であれば特に制限はなく、熱可塑性ポリイミド、熱硬化性ポリイミド、ポリイミドシロキサンあるいはこれらの複合体など、どのようなものでもよい。

【0011】これらのポリイミド化合物は、例えば芳香族テトラカルボン酸二無水物とジアミン、例えば芳香族ジアミンあるいはジアミノポリシロキサンとを有機溶媒中あるいは固体の混合体で反応させてポリアミック酸とした後、無水酢酸のような公知の無水物脱水物質とピリジン、イソキノリン、β-ピコリンなどの第3アミンとの組み合わせ、あるいは工程中にこれらを放出する化合物からなる公知の化学イミド化剤の存在下あるいは不存在下にポリアミック酸を全部、あるいは一部イミド化して得ることができる。このポリアミック酸あるいはポリイミドを製造するプロセスには特に制限はない。

【0012】前記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、特に制限はなく種々の芳香族テトラカルボン酸二無水物が使用でき、好適にはピロメリット酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物などを挙げることができる。

【0013】前記ジアミンとしては、特に制限はなく種々の芳香族ジアミンや種々のジアミノポリシロキサンが使用でき、好適には4,4'-ジアミノベンゼン（p-フェニレンジアミン）、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、1,3-ビス（3-アミノフェノキシベ

ンゼン)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)、ジメチルフェニレンジアミン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンなどを挙げることができる。また、ポリイミドの物性を損なわない限り、他の置換ジアミンを使用することができる。

【0014】前記有機溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどを挙げることができる。また、ジアミンとしてジアミノポリシロキサンを使用する場合には、前記有機溶媒としてテトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒を使用してもよい。

【0015】この発明のポリイミド化合物は、例えば有機溶媒中で芳香族テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、好適には0~80℃で重合してポリアミック酸を生成させ、そのままその系中で120~250℃程度に加熱してイミド化した後、不活性溶媒中に投入して回収した粉末状のポリイミドか、あるいはポリアミック酸を含む溶液(ポリアミック酸溶液)を支持体上に塗布・キャストしてフィルム状物とし、さらに加熱してイミド化したフィルム状あるいは膜状のポリイミドとして得ることができる。この発明においては、前記のポリアミック酸溶液に化学イミド化剤を加えて、加熱してもよい。

【0016】あるいは、p-クロールフェノールのようなフェノール系溶媒を使用して、芳香族テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから一段でポリイミド化合物を得た後ポリイミド溶液から粉末を得るか、あるいはポリイミド溶液を支持体上にキャストしさらに加熱してフィルム状のポリイミドとして得ることができる。

【0017】前記のポリイミド化合物を製造する際には製造した後に、目的に応じて種々の無機あるいは有機の添加剤を加えることができる。無機の添加剤としては、粒子状あるいは偏平状の無機フィラーをあげることができる。その使用量および形状(大きさ、アスペクト比)については、ポリイミド化合物の使用目的によって選択することが好ましい。例えば、フィルム状物の場合には、平均粒子径が0.1~10、 $\mu\text{m}$ 程度の無機フィラーが好適に使用される。また、粉末状物の場合(最終用途がワニスあるいは接着剤の場合)には、0.01~0.2  $\mu\text{m}$ 程度の無機フィラーが好適に使用される。

【0018】この発明においては、好適には前記のポリイミド化合物(その一部がイミド化したものも含む)の所定量を容器に取り出し、例えばカールフィッシャー水分計を使用して測定することが好ましい。この発明によれば、ポリイミド化合物のイミド化環境(熱イミド化か化学イミド化か、有機溶媒の種類、イミド化の程度)に影響されことなく、実測水分量が正確に求められるので、従来一般にイミド化測定に用いられていた赤外分光光度計法に比べて、芳香族テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの成分のわかっているポリイミド化合物につ

いては、計算による算出によりイミド化率を正確に求めることができるのである。

【0019】また、前記のイミド化率測定方法をポリイミド化合物の性能(強度、イミド化率、伸び等)を安定化させるために適用して、より高品質のポリイミドフィルム、ポリイミド接着剤、ポリイミドワニスを得ることができる。この発明の方法をポリイミド化合物の品質安定化に適用する方法としては、目的とする品質のポリイミド化合物を大量に生産する初期の段階で、この発明の方法によって正確なイミド化率を求め、製造条件をより好ましい条件に修正することによって行うことができる。

【0020】

【実施例】以下、この発明の実施例を示す。

実施例1

1) ポリアミック酸溶液の合成

容量500mlのセパラブルフラスコに2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物33.16g、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル22.50g、N-メチル-2-ピロリドン333.99gを入れ、窒素雰囲気中室温(25℃)で3時間攪拌し、ポリアミック酸溶液を得た。

【0021】2) ポリイミドフィルムの作製

前記ポリアミック酸溶液をガラス板上に流延し、150℃で真空乾燥して生フィルムを得た。この生フィルムをガラス板から剥離した後、ビーカーに入れてさらに、200℃、250℃、300℃、350℃で各々30分熱風乾燥し、ポリイミドフィルムを得た。

【0022】3) カールフィッシャー水分計によるイミド化率の測定

前記の各ポリイミドフィルムのイミド化率を三菱化学株式会社製カールフィッシャー水分計(CA-06、VA-06)を用いて測定した。

測定条件

前処理: 50℃、8時間真空乾燥

測定: 300℃処理で発生する水分量を測定

雰囲気: 窒素ガス250ml/min

測定結果

150℃乾燥生フィルム; イミド化率=70%

200℃乾燥フィルム; イミド化率=81%

250℃乾燥フィルム; イミド化率=90%

【0023】実施例2

1) p-クロールフェノール(PCP)1段合成法によるポリイミドの合成

容量500mlのセパラブルフラスコに2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物33.16g、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル22.50g、p-クロールフェノール333.72gを入れ、窒素雰囲気中で攪拌しながら加熱し、180℃に達してから6時間攪拌を続けてポリイミド溶液を得た。

## 【0024】2) ポリイミドフィルムの作製

前記ポリイミド酸溶液をガラス板上に流延し、160℃で真空乾燥して生フィルムを得た。この生フィルムをガラス板から剥離した後、ビーカーに入れてさらに、200℃、250℃、300℃、350℃で各々30分熱風乾燥し、ポリイミドフィルムを得た。

## 【0025】3) カールフィッシャー水分計によるイミド化率の測定

前記の各フィルムのイミド化率を実施例1と同様の方法で測定した。

## 測定結果

160℃乾燥生フィルム；イミド化率=96%

200℃乾燥フィルム；イミド化率=97%

250℃乾燥フィルム；イミド化率=98%

## 【0026】比較例1

実施例2で得られたポリイミドフィルムのイミド化率を赤外吸収法で測定したところ、フェニル基の吸収がピーククロルフェノールのフェニル基の吸収と重なり基準となるピークがなく、測定不可能であった。

## 【0027】実施例3

## 1) ポリアミック酸溶液の合成

容量500mlのセパラブルフラスコに2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物33.16g、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル22.50g、N-メチル-2-ピロリドン33.99gを入れ、窒素雰囲気中室温(25℃)で3時間攪拌し、ポリアミック酸溶液を得た。

## 【0028】2) 化学イミド化剤の添加

このポリアミック酸溶液にイソキノリン3.70g(アミド基1に対して0.25mol)添加し6時間攪拌した。その後さらに無水酢酸22.90g(アミド基と等モル)添加し30分攪拌した。

## 【0029】3) ポリイミドフィルムの作製

前記ポリアミック酸溶液をガラス板上に流延し、100℃で真空乾燥して生フィルムを得た。この生フィルムをガラス板から剥離した後、150℃、200℃、250℃、300℃、350℃で各々30分熱風乾燥し、ポリイミドフィルムを得た。

## 【0030】4) カールフィッシャー水分計によるイミド化率の測定

前記の各ポリイミドフィルムのイミド化率を実施例1と同様にして測定した。

## 測定結果

100℃乾燥生フィルム；イミド化率=62%

150℃乾燥フィルム；イミド化率=71%

200℃乾燥フィルム；イミド化率=88%

250℃乾燥フィルム；イミド化率=91%

## 【0031】比較例2

実施例3の方法で得られたポリイミドフィルムをKBr錠剤法によりFT-IRで測定したイミド化率を比較例1と同様にして測定した。以下の吸光度比は720cm<sup>-1</sup>/1500cm<sup>-1</sup>を意味する。

## 測定結果

100℃乾燥生フィルム；吸光度比=0.10590

イミド化率=30%

150℃乾燥フィルム；吸光度比=0.13397

イミド化率=38%

200℃乾燥フィルム；吸光度比=0.17488

イミド化率=50%

250℃乾燥フィルム；吸光度比=0.22447

イミド化率=64%

300℃乾燥フィルム；吸光度比=0.24778

イミド化率=70%

350℃乾燥フィルム；吸光度比=0.35289

イミド化率=100%

【0032】比較例2の結果は、化学イミド化剤を使用して得られたポリイミドフィルムの場合、赤外吸収法で測定すると低温処理フィルムについてはフィルム中に含まれる溶媒の影響でイミド化率が本来の値より低く出ること示す。

## 【0033】実施例4

実施例3の、150℃乾燥フィルム(イミド化率=71%)を用いて、イミド化率90%のフィルムを得るため、さらに200℃で30分間熱風乾燥した。前記と同様にして、イミド化率を測定したところ、イミド化率は88%であった。この結果は、この発明の方法によれば、製造条件が確定していない段階のフィルムのイミド化率を測定することによって、目標とするイミド化率のフィルムを安定的に製造することができることを示す。

## 【0034】

【発明の効果】この発明の方法によれば、赤外吸収法で測定できない組成を有するポリイミド化合物を含め、絶対的なイミド化率を測定することができ、かつ測定精度も非常に高いものである。

【0035】この発明の方法によれば、完全イミド化前の各段階のイミド化率を正確に測定することができるので、ポリイミド化合物の品質の安定化、製造条件の安定化を達成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 平野 徹治

山口県宇部市西本町一丁目12番32号 宇部  
興産株式会社高分子研究所(宇部)内